

# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TANAKA, Daisuke  
No. 1 Misawa Building  
15-2, Hongo 1-chome  
Bunkyo-ku  
Tokyo 113-0033  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 16 December 1999 (16.12.99)		
Applicant's or agent's file reference TK0001-PCT		<b>IMPORTANT NOTICE</b>
International application No. PCT/JP99/03093	International filing date (day/month/year) 10 June 1999 (10.06.99)	
		Priority date (day/month/year) 10 June 1998 (10.06.98)
Applicant TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

EP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 16 December 1999 (16.12.99) under No. WO 99/64153

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TANAKA, Daisuke  
No.1 Misawa Building  
15-2, Hongo 1-chome  
Bunkyo-ku  
Tokyo 113-0033  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 06 July 1999 (06.07.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference TK0001-PCT	International application No. PCT/JP99/03093

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K (for all designated States except US)  
WATANABE, Masahiro (all designated States)

International filing date : 10 June 1999 (10.06.99)

Priority date(s) claimed : 10 June 1998 (10.06.98)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 25 June 1999 (25.06.99)

List of designated Offices :

EP : AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE  
National : US

## ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.


In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

☒ time limits for entry into the national phase

☒ confirmation of precautionary designations

☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>Susumu Kubo </p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--



## INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

## REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TANAKA, Daisuke  
No.1 Misawa Building  
15-2, Hongo 1-chome  
Bunkyo-ku  
Tokyo 113-0033  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 30 August 1999 (30.08.99)	
Applicant's or agent's file reference TK0001-PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP99/03093	International filing date (day/month/year) 10 June 1999 (10.06.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 10 June 1998 (10.06.98)
Applicant TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
10 June 1998 (10.06.98)	10/162412	JP	27 Augu 1999 (27.08.99)

<p align="center">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p align="center">Juan Cruz</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
--	--



P C T

E P

US

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)  
[ P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44 ]

出願人又は代理人 の書類記号 TK0001-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/03093	国際出願日 (日.月.年) 10.06.99	優先日 (日.月.年) 10.06.98
出願人 (氏名又は名称) 田 中 貴 金 属 工 業 株 式 会 社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 ( P C T 1 8 条 ) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 ( P C T 規則 38.2(b) ) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>8</sup> B01J 29/22, C01B 3/48, 31/20, H01M 8/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>8</sup> B01J 29/22, C01B 3/48, 31/20, H01M 8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案掲載公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-2902, A(出光興産株式会社)9. 1月. 1996(09. 01. 96), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 5-258764, A(株式会社日立製作所)8. 10月. 1993(08. 10. 93), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 9-299805, A(東京瓦斯株式会社)25. 11月. 1997(25. 11. 97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 09. 99

国際調査報告の発送日

14.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4 G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



# PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference <b>PCT2000-3</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>		see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. <b>PCT/JP 00/06521</b>	International filing date (day/month/year) <b>22/09/2000</b>	(Earliest) Priority Date (day/month/year)	
Applicant  <b>ORGANO CORPORATION</b>			

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

**1. Basis of the report**

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No.

☒ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

2  
☐ None of the figures.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 00/06521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01J35/00 B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 853 866 A (NAKASHIMA YASUSHI ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) column 10, line 21 - line 29 figure 9 ----	1,5,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199835 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1998-408870 XP002170249 & JP 10 168325 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 23 June 1998 (1998-06-23) abstract ----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2001

Date of mailing of the international search report

06/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 00/06521

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199938 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1999-447218 XP002170250 & JP 11 169725 A (SOKEN KK), 29 June 1999 (1999-06-29) abstract -----	
A	US 5 854 169 A (HELLER ADAM ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) -----	
A	US 6 027 797 A (NAKASHIMA YASUSHI ET AL) 22 February 2000 (2000-02-22) -----	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/06521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5853866 A	29-12-1998	JP 7155598 A	20-06-1995
		JP 7191011 A	28-07-1995
		JP 7232080 A	05-09-1995
		JP 8103488 A	23-04-1996
		JP 8108075 A	30-04-1996
		JP 8117606 A	14-05-1996
		JP 8131524 A	28-05-1996
		JP 8131834 A	28-05-1996
		JP 8131842 A	28-05-1996
		JP 8066635 A	12-03-1996
		AU 1199895 A	27-06-1995
		CA 2155822 A	15-06-1995
		CN 1120819 A	17-04-1996
		EP 0684075 A	29-11-1995
		WO 9515816 A	15-06-1995
		TW 406031 B	21-09-2000
		US 6027797 A	22-02-2000
		US 6210779 B	03-04-2001
		JP 7222928 A	22-08-1995
		JP 8150197 A	11-06-1996
		AU 678330 B	22-05-1997
		AU 1199595 A	27-06-1995
		JP 8224481 A	03-09-1996
JP 10168325 A	23-06-1998	NONE	
JP 11169725 A	29-06-1999	NONE	
US 5854169 A	29-12-1998	US 5849200 A	15-12-1998
		US 5616532 A	01-04-1997
		US 6093676 A	25-07-2000
		EP 0725679 A	14-08-1996
		WO 9511751 A	04-05-1995
US 6027797 A	22-02-2000	JP 7155598 A	20-06-1995
		JP 7191011 A	28-07-1995
		JP 7232080 A	05-09-1995
		JP 8103488 A	23-04-1996
		JP 8108075 A	30-04-1996
		JP 8117606 A	14-05-1996
		JP 8131524 A	28-05-1996
		JP 8131834 A	28-05-1996
		JP 8131842 A	28-05-1996
		JP 8066635 A	12-03-1996
		AU 1199895 A	27-06-1995
		CA 2155822 A	15-06-1995
		CN 1120819 A	17-04-1996
		EP 0684075 A	29-11-1995
		WO 9515816 A	15-06-1995
		TW 406031 B	21-09-2000
		US 6210779 B	03-04-2001
		US 5853866 A	29-12-1998
		JP 7222928 A	22-08-1995
		JP 8150197 A	11-06-1996
		AU 678330 B	22-05-1997
		AU 1199595 A	27-06-1995
		JP 8224481 A	03-09-1996





PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 29/22, C01B 3/48, 31/20, H01M 8/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/64153</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月16日(16.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03093</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月10日(10.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/162412 1998年6月10日(10.06.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.)[JP/JP] 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号 Tokyo, (JP)</p> <p>(71) 出願人 ; および (72) 発明者 渡辺政廣(WATANABE, Masahiro)[JP/JP] 〒400-0001 山梨県甲府市和田町2421番地8 Yamanashi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 田中大輔(TANAKA, Daisuke) 〒113-0033 東京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CATALYST FOR OXIDATION OF REFORMED GAS ✓</p> <p>(54)発明の名称 改質ガス酸化触媒</p> <p>(57) Abstract A catalyst for selective oxidation of carbon monoxide in a gas produced by reforming, characterized in that M-type mordenite is especially selected as a carrier from among zeolite type carriers and in that, when a bimetal alloy composed of platinum and another metal is carried on the mordenite carrier, the alloy contains a metal other than platinum in an amount of 20 to 50 atomic %. This catalyst is a high performance oxidation catalyst for a gas produced by reforming, which can be used for selectively oxidizing carbon monoxide being contained in a gas produced by reforming which is a fuel of a solid polymer type fuel cell and acting as a catalyst poison, to convert it to carbon dioxide.</p>		

本発明は、固体高分子型燃料電池の燃料となる改質ガス中に含まれ、燃料電池の触媒毒として作用する一酸化炭素を選択的に酸化し二酸化炭素へ転化することのできる高性能の改質ガス酸化触媒の提供を目的とするものである。

その目的を達成する手段として、ゼオライト系の担体の中でも、特にMタイプのモルデナイトを用い、このモルデナイト担体に、白金と他の金属成分とからなるバイメタルの合金金属を担持する際に、白金合金中の白金以外の合金金属を20～50原子%としたことを特徴とする改質ガス中の一酸化炭素の選択酸化触媒を用いて改質ガスの酸化処理を行う。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 発明の名称

## 改質ガス酸化触媒

## 発明の技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池で水素の供給源として用いられる改質ガスに含まれる一酸化炭素を除去するための改質ガス酸化触媒に関する。

## 発明の背景

従来より白金系の電極触媒を用いた高分子電解質型燃料電池（以下、「PEFC」と称する。）は、その燃料として、メタン等のガスを改質して得た水素ガスが広く用いられている。このような改質ガスを用いるのは、コスト的な面を考慮してのことである。

ところが、この改質ガス中には、改質途中で不可避免的に生ずる一酸化炭素が含まれている。この一酸化炭素の含有量自体約1%程度と少量ではあるが、この少量の一酸化炭素は白金系の電極触媒の触媒毒として作用し、PEFCの白金系の電極触媒の被毒による深刻な性能低下を引き起こすことが知られていた。

この問題を解決するため、改質ガス中のこのような一酸化炭素の量を、1/100以下に低減することが求められた。この要求を満たすために燃料電池へ供給する改質ガスに2%程度の酸素ガスを混合し、「白金担持のγ-アルミナ触媒により共存する一酸化炭素を予め酸化して二酸化炭素とする方法」、「燃料電池の電極触媒上で共存する一酸化炭素を酸化して二酸化炭素とする方法」がGottessfeld等により提唱されてきた。

このGottessfeld等の提唱する方法では、一酸化炭素を酸化して二酸化炭素とする際に、燃料であるはずの水素ガスも同時に多量に酸化消費されるため燃料の利用効率を引き下げる結果となっていた。これは、γ-アルミナ又は電極触媒であるカーボンプラックに担持した触媒粒子が、担体表面上に露出しており、一酸化炭素と共に燃料であるはずの水素も同時に吸着し酸化するためと考え

られてきた。吸着の速度は、ガス分圧に比例する。即ち、改質ガスの主成分である水素は高い分圧を持つため水素の消費速度が高くなるのである。

このような問題を解決するため、本発明者は燃料電池用燃料である改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化し、水素ガスの酸化損失を抑制することのできる触媒であって、分子サイズレベルの細孔を有する担体に触媒が担持されている改質ガス酸化触媒を提唱してきた（特開平 7 - 2 5 6 1 1 2）。この中で、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト又は鉄より選ばれる一種又は 2 種以上の混合物若しくは合金を触媒として用いることが好適であることを開示した。

ここで述べた改質ガスを燃料として用いる P E F C は、窒素酸化物等の有害物質の排出が全くない Z E V ( Z e r o E m i t t i o n V e h i c l e ) の主流となるであろう電気自動車の実用化に大きく寄与できるものでもある。従来の鉛蓄電池を使用した電気自動車に比べれば、走行距離を飛躍的に上昇させることが可能である。また、この走行距離の問題をある程度解決したニッケル-水素蓄電池を用いた電気自動車が普及したとしても膨大な充電電力が必要であり、最終的には火力発電による二酸化炭素及び窒素酸化物の排出量を増加させることになり、トータルでの環境配慮が十分ではないということにもなり得る。

これに対し、高発電効率でしかも二酸化炭素の排出を低減できる P E F C は、燃料の出発物質としてメタノール等を用い、これを水素に代えて燃料（改質ガス）として用いるものである。このメタノールから水素を得ることは、現在の技術では困難なことではなく、十分に車載可能な装置により行える。この技術を電気自動車に応用することで、既存のガソリンスタンドの設備の転用使用が可能で、しかも長距離走行の可能な電気自動車の提供が可能となるのである。

また、電気自動車に P E F C を用いることを考えると、燃料である水素ガスの流速の変化により電池性能の変動のないことが求められる。もし、電気自動車の加速時及び減速時の、水素ガスの流速を変化させた際に、十分に改質ガス中の一酸化炭素を除去ができていないと、電気自動車の走行性能に悪影響を及ぼすことになる。

P E F C の性能を変動させないためには、燃料となる改質ガス中の一酸化炭素

の酸化処理を行い、一酸化炭素による被毒を無くすることが必要である。この問題を解決することのできる可能性を秘めた触媒担体としてゼオライト、また触媒元素として白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト又は鉄より選ばれる一種又は2種以上の混合物若しくは合金が一酸化炭素の選択酸化触媒として用いることを発明者は確信していたが、この中でもどのような種類の触媒が、電気自動車のPEFC用の改質ガス酸化触媒として使用できるレベルの一酸化炭素の選択酸化触媒として最もふさわしいかは不明であった。

特に、この改質ガス酸化触媒に求められる触媒性能は、一般的な触媒とは全く異なり、一酸化炭素の選択酸化を目的とするものであるから、適正な触媒元素の選択と併せて、担体の持つ構造又は性質が非常に重要となってくる。このような担体と触媒元素との組み合わせに関しても、従来より明らかにできていなかった。

そこで、本発明者は特開平7-256112の出願を行った時点では考え得なかった、触媒担体と触媒元素との組み合わせを考えることで、改質ガスを従来以上に高精度に一酸化炭素を選択酸化することで、電気自動車用燃料電池に応用できるレベルの改質ガス酸化触媒の提供を目的とするのである。

### 発明の概要

上述した、より高精度に一酸化炭素を選択酸化することのできる改質ガス酸化触媒を得るために発明者は以下のように考えた。改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化できるのは、触媒を担持するゼオライトが分子サイズレベルの細孔を有し、この分子レベルの細孔内に所定の触媒を担持することで一酸化炭素の選択酸化を可能とするのである。このような触媒では、改質ガスが触媒の担体であるゼオライトの細孔内を通過する際に、改質ガスの構成元素である水素、酸素、一酸化炭素の各元素毎に通過速度に差異が生じることを利用するのである。

即ち、ゼオライトの細孔サイズに対して、小さな元素分子ほどゼオライト細孔内の通過速度は速く、元素のサイズが大きくなるほどゼオライト細孔の通過速度は遅くなる。従って、改質ガスの構成分子が水素、酸素及び一酸化炭素であることを考えると、最も小さな分子である水素の通過速度が酸素及び一酸化炭素に比べ、格段に速くなることが容易に理解できる。また、それぞれの元素の持つ極性

を考慮すると、水素は無極性分子であり、一酸化炭素のような分子は極性を有する。このとき、ゼオライトの微細孔内には、極性基がたくさん存在していることを考え合わせれば、一酸化炭素のような極性分子は非常にゼオライトの微細孔内に吸着し、触媒酸化し易いものとなる。このことは、水素、酸素及び一酸化炭素のそれぞれのゼオライトの細孔の内壁面に担持した触媒粒子との接触反応時間が分子毎に異なることを意味する。

以上のことから、ゼオライトの細孔内での触媒との接触反応時間は、水素が酸素及び一酸化炭素に比べ、最も短時間となり、他の分子に比べ酸化反応を起こしにくくなる。これに対し、酸素分子及び一酸化炭素分子は、水素分子に比べ通過速度が遅く、触媒による酸素分子と一酸化炭素分子との接触酸化反応を起こしやすくなるのである。

上述したことを考慮すると、改質ガス中の水素がより速く通過する微細孔を有する担体が望ましいと言える。単に細孔径を大きくすれば、それだけ水素の通過速度は容易に上昇させ、水素の損失をより低減させることができる。しかし、一方では、酸素及び一酸化炭素に酸化反応を効率よく起こさせなければならない。即ち、ゼオライトの細孔径を選択するには一定の条件があり、改質ガス中の水素がより速く通過細孔を有する担体であると同時に、酸素及び一酸化炭素の元素が進入しやすく確実に一酸化炭素の触媒酸化ができる必要性があるのである。

この条件を満足させる触媒担体として、ゼオライトの中でもモルデナイトが非常に有用であることが、発明者の鋭意研究の結果判明した。ゼオライトは一般に3～9 Åの幅の微細孔を有するといわれ、微細孔のサイズにより約5種類のタイプに分類される。モルデナイトとは、一般にMタイプと言われるゼオライトで、微細孔の平均径7 Å前後ものである。本発明では、このモルデナイトを担体として選択使用した。

更に、本発明者は、このモルデナイトを担体として選択使用しても、適正な触媒担持を行わないと、本発明の目的とする自動車用燃料電池の燃料として使用できるレベルの改質ガスを得ることができないことが研究の結果分かった。言い換えれば、自動車用燃料電池の改質ガス酸化触媒には高温域から低温域まで安定した触媒性能を発揮すること、及びガス流量の変動に強いことが求められ、本発明

の目的は触媒の担体にモルデナイトを使用し、一定の触媒の組成条件を満たすことにより初めて達成できるものなのである。

即ち、従来より一般的に使用されてきた白金、パラジウム等の単一金属を触媒元素とするものよりも、白金－ルテニウム、白金－鉄等のバイメタル触媒が、幅広い温度領域で、改質ガス中の一酸化炭素の選択酸化には非常に有用であることが分かった。中でも白金－20～50原子%合金金属の時に、最もトータルバランスとして優れた温度安定性及び改質ガス中の一酸化炭素の選択酸化性を得ることが可能であることが判明した。

以下、触媒担体にモルデナイトを用いて、触媒成分を白金－20～50原子%合金金属としたときに、いかに優れた改質ガス中の一酸化炭素の選択酸化が可能かを示す。まず最初に、白金合金系のバイメタル触媒を選択した理由として、改質ガスの酸化処理速度を速くできることがある。この白金合金系のバイメタル触媒の酸化処理速度を比較するのに、モルデナイトに白金を単独で担持した触媒、モルデナイトにパラジウムを単独で担持した触媒及びアルミナを担体とした白金触媒を用いた。この結果を表1に示す。なお、ここでは白金合金系のバイメタル触媒として白金－ルテニウム触媒（白金－30原子%合金金属）をモルデナイトに担持したものをを用いた研究段階での結果を以て、本発明を説明する。

表 1.

反応温度：200℃

使用金属触媒	担 体	接触時間 (W/F)	CO転化率 (%)
白金-ルテニウム	モルデナイト	0.03 g s cm <sup>-3</sup>	80.4
白 金		0.12 g s cm <sup>-3</sup>	79.2
パラジウム			20.8
白 金	アルミナ		51.0

接触時間 : W/F 0.03 g s cm<sup>-3</sup>(W: 25 mg, F: 50 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)W/F 0.12 g s cm<sup>-3</sup>(W: 100 mg, F: 50 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)

触媒担持量: いずれも担体に対して、金属触媒を6 wt %担持。

ここで接触時間は、広く触媒化学の分野で用いられるW/Fとして表した。ここで、Wは担持触媒重量（金属触媒重量と担体重量との総和として表されるもの）を意味し、Fは反応ガスの流速を示している。従って、このW/Fは、一定量のガスが一定量の触媒に接触している時間を意味するものとなるのである。表1の欄外に記載した括弧書きは実際に研究段階で用いた触媒量をWとして表示し、改質ガスの単位時間あたりの流量をFとして表示している。以下同様である。即ち、ここでは白金-ルテニウムを担持した触媒のみ、その触媒担持量を他に比べて1/4量としている。

表 1 から分かることは、白金－ルテニウム触媒での接触時間が 1 / 4 であっても、流量が同一であれば、従来の触媒であるアルミナを担体とした白金触媒に比べても、その他の触媒と担体との組み合わせに比べても、優れた CO 転化率を示すことが分かる。この結果は、見方を変えればの白金－ルテニウム触媒を用いれば、触媒担持量を 1 / 4 量に減らしても、その他の触媒と担体との組み合わせに比べ、優れた CO 転化率を示すことになる。

即ち、モルデナイトに白金を単独で担持した触媒及びモルデナイトにパラジウムを単独で担持した触媒のそれぞれと比較しても、白金－ルテニウム担持触媒との接触時間を 1 / 4 とした場合の方が優れた CO 転化率を示しているのである。これは、触媒担体にモルデナイトを用いて、白金合金系のバイメタル触媒を担持すると、改質ガス中の CO の酸化処理速度の迅速化が可能となることを意味している。

次に、何故金属触媒成分の構成を白金－20～50 原子%合金金属とすることとしたのかを説明する。以上及び以下において、白金－20～50 原子%合金金属とは、触媒元素である白金と他の合金元素のそれぞれの原子数量の総和に対し、他の金属原子の原子数量の割合が 20～50 原子%であることを意味するものとして用いる。以下、同様の表現はここで述べた意味に解釈するものとする。表 2 に触媒成分の原子数量の構成を変動させたときの CO 転化率及び選択率等の測定結果を示した。

表 2.

反応温度：150℃

触媒の原子量構成	CO 転化率／％	O <sub>2</sub> 転化率／％	選択率／％
Pt 単独	7.0	9.8	71.4
Pt-10%Ru	47.5	49.3	96.3
Pt-20%Ru	64.4	72.9	83.4
Pt-30%Ru	89.7	100.0	89.7
Pt-40%Ru	78.6	100.0	78.6
Pt-50%Ru	64.0	100.0	64.0
Pt-60%Ru	58.4	61.2	94.5
Pt-70%Ru	57.8	59.5	97.1
Ru 単独	57.0	58.0	98.7

改質ガス成分 : CO 1%、O<sub>2</sub> 0.5%、H<sub>2</sub> バランス接触時間 : W/F 0.03 g s cm<sup>-3</sup>(W : 25 mg, F : 50 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)

Pt-X%Ru : X原子%のRuを含有するとの意味。

この表2は、白金-ルテニウム合金を触媒成分として用い、反応温度150℃で、構成原子量を変動させ、担体であるモルデナイトに担持して改質ガス中の一酸化炭素の選択酸化触媒として使用したときの転化率、選択率等を示している。

本明細書における転化率、選択率等について説明すると。改質ガスは、水素(H<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)、一酸化炭素(CO)により構成されている。本発明にいう改質ガス中の一酸化炭素の選択酸化触媒は、改質ガス中に含まれる酸素(O<sub>2</sub>)で一酸化炭素(CO)を触媒毒とならない二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)へと転化する役割を果たすものである。このとき一酸化炭素(CO)を選択酸化できないとすると、改質ガス中に含まれる酸素(O<sub>2</sub>)はP E F Cの燃料となる水素(H<sub>2</sub>)を酸化して水(H<sub>2</sub>O)に変えることになり、燃料効率を落とすことになるのである。

そこで、ここでは改質ガス中に存在する一酸化炭素分子の内の何%が二酸化炭素分子に転化したかを表す指標を「CO転化率(%)」、改質ガス中の酸素分子の何%を消費したかを表す指標を「O<sub>2</sub>転化率(%)」、そして改質ガス中の酸素分子の内の何%が一酸化炭素分子を選択的に酸化したかを表す指標として「選択率(%)」として表している。

表2に表した結果より、ルテニウム原子を20～50原子%含む白金-ルテニウム合金金属触媒において60%以上のCO転化率を示している。従来の、白金をアルミナ担体に担持した触媒では、60%以上のCO転化率は達成できなかった。従って、発明者は60%以上の転化率を達成できる金属触媒の原子構成を白金-20～50原子%合金元素の範囲が最適であると判断したのである。

そして、もう一つの要求特性である、一定の温度範囲で改質ガス中のCOを安定して得ることができる必要がある。表3には、反応温度を150℃とした場合と200℃とした場合との、本発明に係るモルデナイトに白金-ルテニウムを担持して、改質ガス酸化触媒と他の触媒とのCO転化率及び選択率を表した。

表 3.

触 媒 (担 体)	反応温度 ℃	CO 転化率 %	O <sub>2</sub> 転化率 %	選択率 %
Pt-30%Ru (モルデナイト)	200	80.4	100.0	80.4
	150	89.7	100.0	89.7
Pt (モルデナイト)	200	79.2	100.0	79.2
	150	7.0	9.8	71.4
Ru (モルデナイト)	200	100.0	100.0	100.0
	150	57.0	58.0	98.7
Pt (アルミナ)	200	51.0	100.0	51.0
	150	7.7	12.0	60.5

改質ガス成分 : CO 1%、O<sub>2</sub> 0.5%、H<sub>2</sub> バランス

Pt 触媒の接触時間 :  $W/F$  0.12 g s cm<sup>-3</sup>  
(W: 100 mg, F: 50 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)

他の触媒の接触時間 :  $W/F$  0.03 g s cm<sup>-3</sup>  
(W: 25 mg, F: 50 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)

Pt-30%Ru : 30 原子%の Ru を含有するとの意味。

この表 3 から分かるように、従来のアルミナ担体に担持した白金触媒も、モルデナイトに担持した白金触媒も 200℃ から 150℃ への反応温度の低下に伴い、著しく CO 転化率及び O<sub>2</sub> 転化率が低下している。モルデナイトに担持したルテニウム触媒を用いた場合でも、著しい触媒機能の低下が起こっている。これに対し、白金-30 原子%ルテニウムとした白金合金触媒のみが、反応温度を変化させても触媒機能の変動が最も少ないことが明らかである。これは白金-ルテニウム触

媒は、反応温度の変動に大きく左右されないことを意味する。この現象は、白金－20～50原子%ルテニウムの組成領域で見られ、しかも白金に対する合金元素であるルテニウムを鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、マンガン、錫、モリブデンに置き換えても同様の傾向を示すことが判明した。

以上の結果から判断するに、モルデナイトを担体として用い、白金と合金元素とを白金－20～50原子%合金金属とした場合にのみ、改質ガス中の一酸化炭素を、より高精度に選択酸化することのできるトータルバランスに優れた改質ガス酸化触媒となるのである。

そして、モルデナイトを担体として用い、触媒の組成を白金－20～50原子%合金金属とした場合、改質ガス流量が変化してもCO転化率(%)、O<sub>2</sub>転化率(%)、そして選択率(%)のそれぞれに大きな変化は見られず、安定した改質ガス酸化が可能となる。この改質ガスの流量変化に対するCO転化率等の安定性について、表4に示す。このとき比較用に、白金をモルデナイトに担持した触媒、ルテニウムをモルデナイトに担持した触媒、白金をアルミナに担持した触媒を用いた結果を示した。

表 4.

反応温度：150℃

触 媒 (担 体)	改質ガス流量 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	CO転化率 %	O <sub>2</sub> 転化率 %	選択率 %
Pt - 30% Ru (モルデナイト)	50	89.7	100.0	89.7
	80	88.6	100.0	88.6
	100	89.0	100.0	89.0
Pt (モルデナイト)	50	7.0	9.8	71.4
	80	5.8	8.7	66.7
	100	4.6	7.4	63.9
Ru (モルデナイト)	50	57.0	58.0	98.7
	80	48.4	53.3	90.8
	100	42.5	48.9	86.9
Pt (アルミナ)	50	7.7	12.0	60.5
	80	6.2	11.8	52.5
	100	5.7	11.5	49.6

触媒担持量 : 白金-ルテニウム触媒 W = 25 mg

その他の触媒 W = 100 mg

Pt - 30% Ru : 30原子%のRuを含有するとの意味。

表 4 に示す結果から、原子比が白金-30%ルテニウムとした白金-ルテニウム触媒を用いた場合のみCO転化率等の測定値に大きな変動は見られず、他の触媒を用いた場合は改質ガスの流量の増加に伴いCO転化率等の値が減少している。このことから、従来の触媒は改質ガス流量の増加に追随するだけの一酸化炭素の触媒酸化速度を有するものではないと言える。これに対して、白金-ルテニウム

触媒を用いると一酸化炭素の触媒酸化速度が速く、改質ガス流量の変化にも十分対応可能となることが分かる。

最後に、ゼオライトの中でも、モルデナイトを選択的に担体として用いる理由について説明する。ゼオライトには前述したようにゼオライトの持つ微細孔径のサイズにより、数種類に分類される。ここでは、Aタイプ、Mタイプ（モルデナイト）及びXタイプの3種を用いて一酸化炭素の選択酸化試験を行った結果を表5に示す。ここで、Mタイプがモルデナイトである。

表 5.

単位： %

担 体	平均微細孔径	CO転化率	O <sub>2</sub> 転化率	選択率
Xタイプ	11 Å	67.4	100.0	67.4
Mタイプ	7 Å	89.7	100.0	89.7
Aタイプ	3 Å	8.6	16.0	53.8

反応温度 : 150℃

接触時間 : W/F 0.03 g s cm<sup>-3</sup>(W : 25 mg, F : 50 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>)改質ガス成分 : CO 1%、O<sub>2</sub> 0.5%、H<sub>2</sub> バランス

表5の結果より、Mタイプ（モルデナイト）と比較して、より大きな微細孔径を持つXタイプ及びより小さな微細孔径を持つAタイプのいずれも、モルデナイトの持つCO転化率及び選択率より劣るということが分かる。即ち、微細孔径が大きすぎると微細孔内で一酸化炭素分子等と微細孔内壁との接触頻度が減少し一酸化炭素や酸素の細孔内に滞留する時間が水素の滞留時間と比べて大差なくなり、その結果、一酸化炭素の選択酸化反応自体が起こりにくくなり、逆に水素との反応は起こりやすく水素消費が大きくなる。また、微細孔径が小さすぎると微細孔

内部への、改質ガスの侵入が困難となるため、ゼオライトの表層での触媒酸化が優勢となり、選択酸化性を示しにくくなるものと考えられる。従って、Mタイプ（モルデナイト）の持つ微細孔径が改質ガス酸化触媒として最も適切であると言えることになる。

以上の結果から総合的に判断するに、モルデナイトを担体として用い、白金と合金元素の原子比を白金－20～50原子％合金金属とした場合に、改質ガス中の一酸化炭素を、より高精度に選択酸化することのできるトータルバランスに優れた改質ガス酸化触媒となるのである。以下、最適と思われる実施例を通じて、より詳細に説明する。

### 実 施 例

本発明にいう改質ガス酸化触媒の最適と思われる実施の形態について説明する。ここで用いた担体であるモルデナイトは、一般的なイオン交換法にて作成した。

実施例 1. ここで用いた担体であるモルデナイトは、ナトリウム置換型である。このモルデナイトに、白金－ルテニウムを触媒担持した。この触媒担持方法は、次の通りである。

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 、 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ を用い、モルデナイト担体とイオン交換することで、最終的に白金－30原子％ルテニウムの組成として触媒成分を担持した。その後、酸素雰囲気下で $500^\circ C \times 1$ 時間の酸化処理を施して、PEFC用の改質ガス酸化触媒を得た。

この触媒を用いて、改質ガス（CO 1%、O<sub>2</sub> 0.5%、H<sub>2</sub> バランス）の酸化試験を行い、その結果を、他の結果と共に、表6中に示す。結果として、90%以上の一酸化炭素の選択酸化を達成することができ、反応温度 $150^\circ C$ の低温帯でも安定した一酸化炭素の選択酸化が可能であった。

実施例 2. ここで用いた担体であるモルデナイトは、一般的なイオン交換法にて作成した。このモルデナイトに、白金－鉄を触媒担持した。この触媒担持方法は、次の通りである。

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ を用い、モルデナイト担体とイオン交換することで、最終的に原子比で白金－30原子％鉄の組成として触媒成分を担持した。その後、酸素雰囲気下で $500^{\circ}C \times 1$ 時間の酸化処理を施して、P E F C用の改質ガス酸化触媒を得た。

この触媒を用いて、改質ガス( $CO$  1%、 $O_2$  0.5%、 $H_2$  バランス)の酸化試験を行い、その結果を、他の結果と共に、表4中に示す。結果として、白金－ルテニウム触媒を用いた場合には及ばないものの、従来の改質ガス酸化触媒を用いた場合に比べれば、安定した高い効率で一酸化炭素の選択酸化を達成することができ、反応温度 $150^{\circ}C$ の低温度帯では80%以上の優れた一酸化炭素の選択酸化が可能であった。

更に、発明者は、各実施形態で得られた本発明に係る改質ガス酸化触媒と従来の改質ガス酸化触媒との性能を比較するため、アルミナ担体に白金を担持した改質ガス酸化触媒を製造した。このときの触媒担持は、塩化白金酸の溶液にてアルミナを処理する一般的な含浸法にて行った。そして、この触媒を用いて、改質ガス( $CO$  1%、 $O_2$  0.5%、 $H_2$  バランス)の酸化試験を行い、その結果を、他の結果と共に、表6中に示した。

表6.

触 媒 (担 体)	反応温度 $^{\circ}C$	$CO$ 転化率 %	$O_2$ 転化率 %	選択率 %
Pt-30%Ru (モルデナイト)	200	80.4	100.0	80.4
	150	89.7	100.0	89.7
Pt-30%Fe (モルデナイト)	200	63.1	100.0	63.1
	150	82.4	100.0	82.4
Ru (モルデナイト)	200	100.0	100.0	100.0
	150	57.0	58.0	98.7
Pt (アルミナ)	200	51.0	100.0	51.0
	150	7.7	12.0	60.5

改質ガス成分 : CO 1%、O<sub>2</sub> 0.5%、H<sub>2</sub> バランス  
Pt 触媒の接触時間 :  $W/F \quad 0.03 \text{ g s cm}^{-3}$   
(cat : 25 mg, F :  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )  
他の触媒の接触時間 :  $W/F \quad 0.03 \text{ g s cm}^{-3}$   
(cat : 25 mg, F :  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )  
Pt - X%Ru : 30原子%のRuを含有するとの意味。Pt - 30%  
Feも同様の意味である。

### 発明の効果

以上に示した結果から、本発明に係る改質ガス酸化触媒が有する一酸化炭素の選択酸化性能及び触媒性能の安定性は、従来知られた触媒に比べて極めてトータルバランスに優れたものであることが分かる。本発明に係る改質ガス酸化触媒を用いて改質ガスを予備処理することで、PEFCの一酸化炭素被毒を防止し、PEFC性能の改質ガスに起因した変動を無くすることが可能となる。更に、本発明に係る改質ガス酸化触媒を電気自動車に応用することにより、現在のガソリン車と同等の走行距離及び諸性能を持つZEVの実現化に大きく寄与することが可能となる。

## 請求の範囲

1. ゼオライト系の担体に白金合金触媒を担持した触媒において、担体にはモルデナイトを用い、担持した白金合金中の白金以外の合金金属を20～50原子%としたことを特徴とする改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化するための改質ガス酸化触媒。

2. 白金合金の合金元素は、ルテニウム、鉄、ロジウム、コバルト、モリブデン、ニッケル、マンガンのいずれか一種であることを特徴とする請求項1に記載の改質ガス酸化触媒。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03093

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B01J29/22, C01B3/48, 31/20, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B01J29/22, C01B3/48, 31/20, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-2902, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 9 January, 1996 (09. 01. 96), Claims (Family: none)	1, 2
A	JP, 5-258764, A (Hitachi, Ltd.), 8 October, 1993 (08. 10. 93), Claims (Family: none)	1, 2
A	JP, 9-299805, A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25. 11. 97), Claims (Family: none)	1, 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\*

Special categories of cited documents:

"A"

document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E"

earlier document but published on or after the international filing date

"L"

document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P"

document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September, 1999 (06. 09. 99)

Date of mailing of the international search report

14 September, 1999 (14. 09. 99)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

